

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07157584 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 06 . 95**

(51) Int. Cl

C08J 9/06
C08J 3/24
C08K 3/22
C08K 5/13
C08L 27/12

(21) Application number: **05310309**

(22) Date of filing: **10 . 12 . 93**

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **OKAMI TAKEHIDE
OSAWA YASUHISA**

(54) **PRODUCTION OF FOMABLE FLUORORUBBER COMPOSITION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing a fomable fluororubber composition, not losing effect of a blowing agent even by heat generation when blending the fluororubber with various components, having excellent storage stability, providing a high-quality spongy fluororubber by foaming treatment.

fluororubber composition is mixing (1) a composition A comprising a polyol cross-linking-based fluororubber and one to three additives selected from a polyol cross-linking agent, a catalyst, an acid trapping agent and a blowing agent with (2) a composition B comprising a polyol cross-linking-based fluororubber and three to one additives which are not selected in the component A, and kneading them.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

CONSTITUTION: This method for producing a fomable

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-157584

(43) 公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/06	CEQ	9268-4F		
3/24	CEQ			
C 08 K 3/22	KJG			
5/13				
C 08 L 27/12	KFY			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全6頁)

(21) 出願番号	特願平5-310309	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月10日	(72) 発明者	岡見 健英 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	大沢 康久 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はフッ素ゴムに各種成分を配合、混練したときの発熱によっても発泡剤が失効しないで、保存安定性がすぐれており、発泡処理したときに良質なスポンジ状フッ素ゴムを与える発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明による発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法は、

- 1) ポリオール架橋系フッ素生ゴムとポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の4種類から選択される1~3種の添加剤とからなる組成物A、
 - 2) ポリオール架橋系フッ素生ゴムと組成物Aで選択されなかった3~1種類の添加剤からなる組成物B、
- の組成物A、Bを配合し、これらを混練することを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) ポリオール架橋系フッ素生ゴムとポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の4種類から選択される1～3種類の添加剤とからなる組成物A、
2) ポリオール架橋系フッ素生ゴムと組成物Aで選択されなかつた3～1種類の添加剤とからなる組成物B、の組成物A、B（ただし、ポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤は組成物A、Bのいずれかに含まれる）を配合し、これらを混練することを特徴とするものである。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法、特に配合、混練時の発熱によっても発泡剤が失効しないので、保存安定性がすぐれており、良質なスponジ状フッ素ゴムを与える発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムは耐熱性、耐薬品性、機械的強度などの優れたエラストマーであることから、このものは自動車および機械産業を中心とした広い分野で工業的に使用されている。しかし、この未硬化のフッ素ゴムポリマーに各種成分を配合したフッ素ゴム組成物は一般に常温付近でのグリーン強度が大きいために、これら各種成分を配合し混合すると発熱して一部架橋が進行してしまうという問題点があり、したがって、このフッ素ゴム組成物については保存安定性の優れた組成物が得られないという不利がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 また、このフッ素ゴム組成物についてはスponジ状フッ素ゴムを得るためにこれに発泡剤を添加すると、この各種成分の配合、混合時これを例えれば2本ロールなどで混練すると90～120℃に発熱するために、この数分間の熱履歴でスコッチが発生したり、発泡剤が失効してしまい、したがって良質なスponジ状フッ素ゴムは得られないという欠点がある。これは発泡剤が高濃度状態で各種成分の混練された高温のフッ素ゴム組成物にさらされるとフッ素ゴムの部分架橋と共に発泡剤が分解されるためと考えられるが、この発熱は混練量が5kg以上の場合に特に著しく、2本ロールなどの混練り装置に冷却水を通して根本的な解決にはならず、これがフッ素ゴム組成物の量産、工業化の問題点とされている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのような不利、問題点を解決した発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法に関するものであり、これは1) ポリオール架橋系フッ素生ゴムとポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の4種類から選択される1～3種類の添加剤とからなる組成物A、2) ポリオール架橋系生ゴムと組成物A

で選択されなかつた3～1種類の添加剤とからなる組成物B、の組成物A、B（ただし、ポリオール架橋剤、触媒、受酸剤、発泡剤は組成物A、Bのいずれかに含まれる）を配合し、これらを混練することを特徴とするものである。

【0005】 すなわち、本発明者らは各種成分を配合、混練したときでも発泡剤が失効しない発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法を開発すべく種々検討した結果、これについてポリオール架橋系フッ素生ゴム、ポリオール架橋剤、触媒、受酸剤、発泡剤を同時に混練りしない

で、ポリオール架橋剤、触媒、受酸剤、発泡剤を二成分に分けて配合、混練りし、この2種類の組成物を混練りすると、この混練によって組成物が90℃付近で5～15分の熱履歴がかかるてもスコッチが起らず、発泡剤が失効しなくなるということを見出し、したがってこれによればこのものを事後に発泡処理すれば目的とするスponジ状フッ素ゴムを得ることができることを確認して本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

【0006】

【作用】 本発明は発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法に関するものであり、これは前記したように1) ポリオール架橋系フッ素生ゴムとポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の4種類から選択される1～3種類の添加剤とからなる組成物A、2) ポリオール架橋系フッ素生ゴムと組成物Aで選択されなかつた3～1種類の添加剤とからなる組成物B、の組成物A、B（ただし、ポリオール架橋剤、触媒、受酸剤、発泡剤は組成物A、Bのいずれかに含まれる）を配合し、これらを混練することを特徴とするものであるが、これによればフッ素ゴムに

各種成分を混練して発熱があつても発泡剤が失効しないので、発泡性フッ素ゴム組成物を容易に得ることができるという有利性が与えられる。

【0007】 本発明の発泡性フッ素ゴム組成物を構成する組成物Aは、ポリオール架橋性フッ素生ゴムとポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の4種類から選択される1～3種類の添加剤とからなるものであるが、このポリオール架橋性フッ素生ゴムは高度にフッ素化された弹性共重合体であり、具体的にはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロパンとの弹性共重合体、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロパン、トリフルオロエチレン、ビニルフルオライド、ペーフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などの1種又は2種以上との弹性共重合体などが例示されるが、これらのうちではビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロパン二元弹性共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロパン三元共重合体が好ましいものとされる。また、ヨウ素または臭素を含有させて平均分子量を500～20,000程度とし、液状化した液状フッ素ゴムを用いることもでき、この液状フッ素ゴムの市販品と

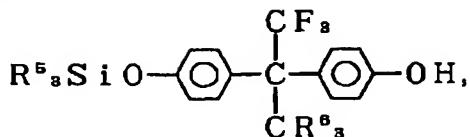
してはG101【ダイキン(株)製商品名】、バイトンL M【昭和電工・デュポン社製商品名】などが挙げられる。

【0008】また、このポリオール架橋剤はポリオール架橋性フッ素生ゴムの架橋剤として作用するもので、ポリヒドロキシ芳香族化合物または含フッ素脂肪族化合物とされるが、具体的にはビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールAF、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、ヒドロキシレゾルシン、2-t-ブチルヒドロキノン、2-メチルレゾルシン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3, 5-トリクロロビスフェノールA、4, 4-ジヒドロキシジフェニル、CF₂(CF₂CH₂OH)₂、HOCH₂(CF₂)₄OCF(CF₃)CH₂OH、CF₂(CFHCF₂CH₂OH)₂、(CF₂)₃(CFHCF₂CH₂OH)₂などが挙げられ、このうちでは特にビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールAF、2-t-ブチルヒドロキノンなどが好ましいものとされる。

【0009】しかし、このポリオール架橋剤としてはシリル化したポリオールであってもよく、このシリル化したポリオールとしては特に下記式で示されるものが好適であり、これらは単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【化1】

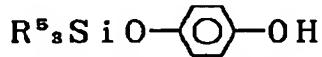
* 【化2】



【化3】



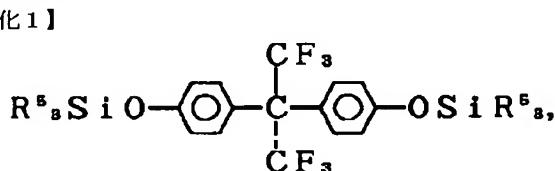
10 【化4】



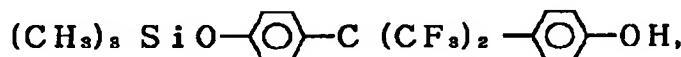
(式中、R₅は同一又は異種の炭素数1~10の一価の有機基又は水素原子であり、メチル基、エチル基、ビニル基、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、特にメチル基が好ましい。R₆はF又はHであり、特にFが好ましい。)

【0010】また、このようなシリル化ポリオールとして具体的には、下記のものを挙げることができる。

【化5】



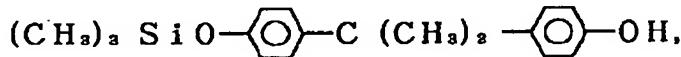
【化6】



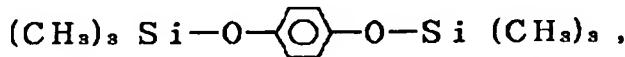
【化7】



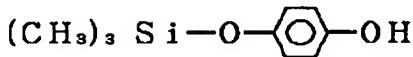
【化8】



【化9】



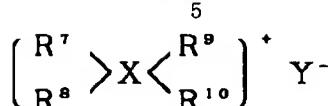
【化10】



【0011】なお、このポリオール架橋剤の配合量は上記した組成物AおよびBのトータルのポリオール架橋系フッ素生ゴム100重量部に対して0.1重量部未満では架橋したフッ素ゴムの機械的な物理特性が劣るようにな

り、10重量部を越える量としても特に物性が向上するものではなく、むしろブリードが発生する場合もあるので、0.1~10重量部の範囲、特には0.5~5重量部の範囲とすることがよい。

【0012】つぎにこの触媒は架橋促進剤として作用するものであり、これは下記の一般式



(ここにR7、R8、R9、R10は炭素数1～20の一価炭化水素基、XはPまたはN、Yはハロゲン原子)、式[R112 P=N=P R123] +Y-

(ここにR11、R12は炭素数1～20の一価炭化水素基、Yはハロゲン原子)で示されるオニウム塩またはイミニウム塩が例示されるが、このオニウム塩としてはベンジルトリフェニルホスホニウムクロライドまたはプロマイドが、イミニウム塩としてはビスベンジルジフェニルホスフィンイミニウムが挙げられる。なお、この触媒の添加量は前記した組成物AおよびBのトータルのポリオール架橋性フッ素生ゴム100重量部に対して0.1～10重量部の範囲、好ましくは0.2～3重量部の範囲とすればよい。

【0013】つぎに受酸剤としては金属化合物が挙げられ、これには酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化鉛、水酸化カルシウム、ステアリン酸バリウムなどが例示され、これらは単独でまたは2種以上の組み合わせで用いることができるが、この添加量は前記した組成物AおよびBのトータルのポリオール架橋性フッ素生ゴム100重量部に対して1～20重量部の範囲とすればよい。

【0014】また、発泡剤は公知のものでよく、この有機発泡剤としては気泡の安定性の観点からN,N-ジメチル-N,N-ジニトロソテレフタルアミド、ジニトロソペニタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、パラトルエンスルホニルヒドラジット、P,P-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジッド、パラトルエンスルホニルセミカルバジド、トリヒドラジノトリアジンなどが例示される。また、この有機発泡剤にその分解温度を調整するために尿素系、有機酸系、金属塩系の助剤を添加することは任意とされるし、発泡助剤を含有させて発泡温度の調整された有機発泡剤を用いても良い。なお、この有機発泡剤の配合量は組成物AおよびBのトータルのポリオール架橋系フッ素ゴム100重量部に対して1重量部未満では少なすぎて発泡が安定せず、30重量部以上であるとフッ素ゴム組成物に架橋阻害が発生するので、1～30重量部の範囲とする必要があるが、好ましくは3～20重量部とすればよい。

【0015】他方、本発明の発泡性フッ素ゴム組成物を構成する組成物Bはポリオール架橋系フッ素生ゴムと前記した組成物Aにおいて選択されなかったポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の3～1種類の添加剤とからなるものとされるが、このポリオール架橋系フッ素ゴムは組成物Aのポリオール架橋性フッ素生ゴムと同一であっても異なるものであってもよく、これはポリオール架橋剤、触媒、受酸剤、発泡剤のうち、組成物Aに配合されないものをすべて配合したものとされる。な

お、この好ましい配合組合せとしてはポリオール架橋剤と発泡剤を別々にすることがよく、したがって特には組成物Aをポリオール架橋性フッ素生ゴムにポリオール架橋剤、触媒、受酸剤を添加したものとし、組成物Bをポリオール架橋性フッ素ゴムと発泡剤とからなるものとすることがよい。

【0016】このフッ素ゴム組成物にはさらに必要に応じて公知の充填剤や着色剤を添加することができ、この充填剤としてはシリカ、カーボンブラック、アルミナ、10 ベンガラ、クレイ、炭酸カルシウム、酸化チタン、ポリテトラフルオロエチレン粉末、各種導電性フィラー、各種放熱性フィラーなどが例示され、このうち補強性の点からはシリカ、カーボンブラックが好ましく、特にはMTカーボンブラックが好ましものとされるが、また、これらの粉末はこれを分散、補強、濡れ性改良のためにシラン系やチタネート系の表面処理剤で処理したものを用いることもできる。

【0017】本発明による発泡性フッ素ゴム組成物の製造はこの組成物Aと組成物Bを配合、混練するのであるが、この組成物Aは上記したポリオール架橋性フッ素生ゴムにポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の4種類から選択される1～3種類の添加剤と必要に応じMTカーボンブラックを添加し、これらの添加物を生ゴム組成物に完全に分散させるためにゴム用2本ロール、ニーダー、加圧ニーダー、パンバリーミキサーなどを用いて混練すればよく、この場合には発熱で100°C近くまで上昇するが、これにはポリオール架橋剤、触媒、受酸剤、発泡剤の4成分が同時に配合されていないので、スコーチや発泡剤の分解は起こらない。しかし、この2本ロール、加圧ニーダーなどには冷却水を通すことが好ましい。また、この組成物Bは上記したポリオール架橋性フッ素ゴムと組成物Aにおいて選択されなかった3～1種類の添加剤を組成物Aと同様の方法で配合し、混練りすればよい。

【0018】なお、目的とする発泡性フッ素ゴム組成物を得るためににはこの組成物Aと組成物Bを2本ロールなどを用いて冷却水などで冷却しながら混練すればよいが、混練時の発熱は組成物のグリーン強度や混練り量により異なるけれどもいずれの場合でも120°C以下に抑えることが好ましく、これによればスコーチの発生や発泡剤の失効を防止することができる。

【0019】

【実施例】つぎに本発明において使用されるシリル化されたポリオール架橋剤の製造例、本発明の実施例、比較例をあげる。

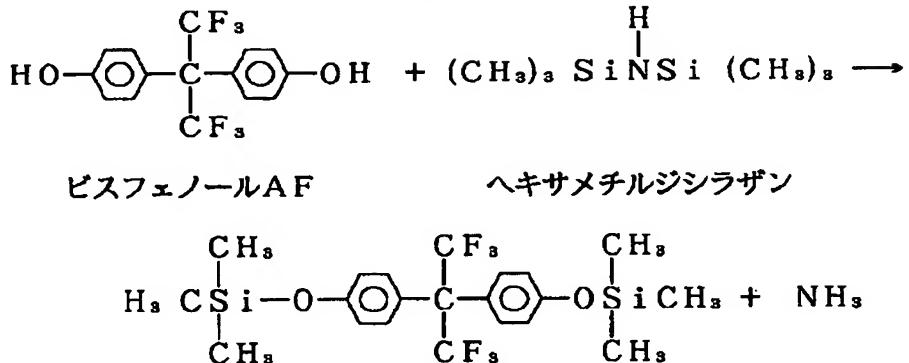
製造例（シリル化ポリオール架橋剤の製造）

シリル化剤としてのヘキサメチルジシラザン・LS-7,

150 [信越化学工業(株)製商品名] 16.1g (0.1モル)をトルエン10gに溶解した溶液に、粉末状のビスフエノールAF [Riedel-dehaen社製試薬] 33.6g (0.1

モル)を添加して混合攪拌したところ、常温で反応が始まってアンモニア臭と共にガスが発生し、ビスフェノールAFが溶解した。

* 【0020】これは下記反応式
【化12】



に示したように、ヘキサメチルジシラザンが分解してアソニニアが発生し、ビスフェノールAFのOH基をシリル化したものと推定されるが、このビスフェノールAFの溶解が終了したのち減圧し、トルエンおよび揮発成分が除された液状物を赤外分光光度計・FT/IR-5,000〔日本分光工業社製商品名〕により分析したところ、赤外吸収スペクトルのチャート図においてOH基の吸収が見られず、ビスフェノールAFのシリル化されたことが確認された。

【0021】実施例1

ポリオール架橋系フッ素ゴム（ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロペン二元共重合体）・F C 2260

〔住友スリーエム（株）製商品名〕 10kg、カーボンブラック・サニマークスMT [ハーバー社製商品名] 600g、触媒としてのベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド 50g、受酸剤としての酸化マグネシウム、水酸化カルシウム各600gおよび製造例で製造されたシリル化ポリオール架橋剤550gを2本ロールで冷却しながら均一に混練したところ、ロールにおける発熱は90°Cであったが、これにより組成物IAを製造した。

【0022】ついで、ポリオール架橋性フッ素ゴム・
 (ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロパン二
 元共重合体)・F C 2145【住友スリーエム(株)製商品名】10kgに発泡剤としてのアゾジカルボンアミド系発泡
 剤・セルマイク C A P 250【三協化成(株)製商品名】
 2kgを添加し、2本ロールで冷却しながら混練したとこ
 ろ、ロールの発熱は100°Cであったが、これによって組
 成物I Bを製造した。

【0023】つぎに、この組成物IA10kgと組成物IB10kgとを2本ロールで冷却しながら均一に混練したところ、このときのロールの発熱は95°Cであったが、これにより発泡性フッ素ゴム組成物が得られたので、このものの保存安定性および分出プレフォームを150°Cの乾燥機中で60分間放置したものの硬化後のスポンジ物性を調べたところ、後記する表1に示したとおりの結果が得られた。

【0024】比較例1

実施例1における発泡剤・セルマイクCAP250（前出）以外の他の成分を2本ロールで冷却しながら均一に混練したのち、これに発泡剤・セルマイクCAP250（前出）2kgを添加し、混練したところ、冷却しているにも拘らず発泡剤添加5分後にはスコーチが始まって混練が不可能となり、部分的に発泡した不均一なゴム状硬化物となってしまった。なおこのときのロールの発熱は100°Cであった。

【0025】比較例2

実施例1における触媒としてのベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド以外の他の成分を2本ロールを冷却しながら均一に混練したところ、このときの発熱は100℃であった。ついでこれに触媒としてのベンジル・トリフェニルホスホニウムクロライドを2本ロールで均一に混練しようとしたところ、約15分後に一部にスコーチがみられ、ブツの多い不均一なフッ素ゴム硬化物となってしまった。

【0026】寒施例2

40 ポリオール架橋系フッ素ゴム・FC2145(前出)8kgと
液状フッ素ゴム・G101[ダイキン工業(株)製商品名
・二元共重合体]2kgに、発泡剤・セルマイクCAP25
0(前出)1.8kgを2本ロールで冷却しながら均一に混
練したところ、ロールの発熱は80°Cであったが、これに
より組成物IIBを製造した。ついでこの組成物IIB10kg
と実施例1で製造した組成物IA10kgとを2本ロールで
冷却しながら均一に混練したところ、ロールの発熱は90
°Cであったが、これで発泡性フッ素ゴム組成物が得られ
たので、この組成物の保存安定性と硬化後のスponジ特
性をしらべたところ、後記する表1に示したとおりの結
果が得られた。

【0027】実施例3

50 ポリオール架橋系フッ素生ゴム・F C2260(前出)10kg
に、ポリオール架橋剤としてのビスフェノールA F600
g、触媒としてのベンジルトリフェニルホスホニウムク
ロライド50g、受酸剤としての酸化マグネシウム600g、

水酸化カルシウム1.2kg、充填剤としてのカーボンブラック・サーマックスMT（前出）1kgを添加し、2本ロールで均一に混練したところ、ロールの発熱は95°Cであったが、これにより組成物III Aを製造した。

【0028】ついで、ポリオール架橋系フッ素生ゴム・FC2145（前出）8kgに液状フッ素ゴム・G101（前出）2kgと発泡剤・セルマイクCAP250（前出）2kgを添加し、2本ロールで冷却しながら均一に混練したところ、このときのロールの発熱は80°Cで、これにより組成物III Bを製造した。

【0029】つぎに、この組成物III A10kgと組成物II IB10kgとを2本ロールで冷却しながら均一に混練したところ、ロールの発熱は90°Cであったが、これにより発泡性フッ素ゴム組成物が得られたので、この組成物の保存安定性および硬化後のスポンジ物性をしらべたところ後記する表1に示したとおりの結果が得られた。*

* 【0030】実施例4

ポリオール架橋系フッ素生ゴム・FC2260（前出）15kgにビスフェノールAF900g、セルマイクCAP250（前出）3kgを2本ロールで均一に混練りして組成物IV Aを製造した（ロールの発熱95°C）。ついでポリオール架橋系フッ素生ゴム・FC2260（前出）12kgにベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド75g、酸化マグネシウム900g、水酸化カルシウム1.8kgを2本ロールで均一に混練りして組成物IV Bを製造した（ロール発熱95°C）。

10 つぎに、この組成物IV Aと組成物IV Bを2本ロールで冷却しながら混練りし、この組成物の保存安定性および硬化後のスポンジの物性をしらべたところ、表1に示したとおりの結果が得られた。

【0031】

【表1】

項目	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
混合方法 （組成物IA） （組成物IB）	二成分混合法	二成分混合法	二成分混合法	二成分混合法	順次添加混合法	順次添加混合法
硬化前 混練状態 保存性 (40°C×30日)	均一化 変化なし	均一化 変化なし	均一化 変化なし	均一化 変化なし	混練中にスコッチ —	混練中にスコッチ —
硬化後 硬度(25°C) 比 重	51 0.72	47 0.63	46 0.71	49 0.74	測定不能 0.9~1.6	測定不能 1.0~1.6
備 考	柔らかいスポンジ セルは均一					

【0032】

【発明の効果】本発明は発泡性フッ素ゴム組成物の製造方法に関するものであり、これは前記したように1)ポリオール架橋性フッ素生ゴムとポリオール架橋剤、触媒、受酸剤および発泡剤の4種類から選択される1~3種類の添加剤とよりなる組成物A、2)ポリオール架橋※

※性フッ素生ゴムと組成物Aで選択されなかつた3~1種類の添加剤とからなる組成物B、の組成物A、Bを配合し、これらを混練することを特徴とするものであるが、これによれば各組成物を混練したときに発熱があつても発泡剤が失効しないので、発泡性フッ素ゴム組成物を容易に得ることができるという有利性が与えられる。